

L7 ANSWER 2 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN FAMILY 1

AN 1982-B5206E [06] WPIDS

TI Auto-correlation side lobe - is for phase-coded signals and performs over-sample averaging multiplication, summing and window averaging.

DC T01 W06

IN KRETSCHMER, F; LEWIS, B L

PA (USNA) US SEC OF NAVY

CYC 1

PI US 4313170 A 19820126 (198206)* 13

PRAI US 1980-162346 19800623; US 1981-265179 19810528

AN 1982-B5206E [06] WPIDS

AB US 4313170 A UPAB: 19930915

The pulse compression decoder which oversamples by two the signal elements of a received phase-coded signal, performs a pairwise average on the signal elements at intervals equal to half the width of a signal element. It reverse-codes the pairwise averages, combines the pairwise averages to form a sub-accumulation signal, and performs a pairwise average on the sub-accumulation signals at intervals equal to half the width of a signal element to produce a compressed pulse having a high peak-to-side lobe ratio.

The decoder decodes sequences or groups of signal elements reflected from a reflector element and which have previously been encoded by a polyphase function.

L7 ANSWER 3 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN FAMILY 1

AN 1977-82897Y [47] WPIDS

TI Mixt. of thermosetting resin and flexible ethylene copolymer - contg. carbon monoxide and epoxide side groups.

DC A17 A21

PA (DUPO) DU PONT DE NEMOURS & CO E I

CYC 7

PI BE 854561 A 19771114 (197747)*

DE 2715725 A 19781012 (197842)

NO 7701099 A 19781023 (197846)

JP 53126053 A 19781102 (197849)

FR 2389653 A 19790105 (197906)

GB 1567375 A 19800514 (198024)

DE 2715725 C 19860424 (198618)

IT 1085796 B 19850528 (198621)

JP 62000940 B 19870110 (198705)

PRAI US 1980-168346 19800711; US 1984-637580 19840803;

US 1985-790305 19851022; BE 1977-854561 19770512

AN 1977-82897Y [47] WPIDS

L11 ANSWER 3 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN FAMILY 1

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開

昭53—126053

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開 昭和53年(1978)11月2日
C 08 L 61/06		25(1) D 2	6958—45	
C 08 L 61/28		26(3) C 111	7442—45	発明の数 2
C 08 L 63/00 //		25(1) D 7	7195—45	審査請求 未請求
C 08 F 210/02		26(3) C 01	7442—45	
C 08 G 67/02		25(1) D 242.1	6779—45	
C 08 L 23/06		25(1) C 111.11	6358—48	(全19頁)

⑥エポキシ側基を含有するエチレン—酸化炭素
共重合体と熱硬化樹脂とのブレンド

810ウイルミントン・パインク
レストドライブ2

⑦特 願 昭52—40243

⑪出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ
モアス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

⑧出 願 昭52(1977)4月8日

⑨発 明 者 クラレンス・フレデリック・ハ
マー
アメリカ合衆国デラウェア州19

⑫代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1. 【発明の名称】

エポキシ側基を含有するエチレン—酸化炭素
共重合体と熱硬化性樹脂とのブレンド

2. 【特許請求の範囲】

1. エチレン共重合体及び有機熱硬化性樹脂の
硬化可能なブレンドにおいて、該ブレンドが、実
質的に(a)エチレン40～90重量%；(b)一酸化炭
素0～20重量%；(c)8～20個の炭素原子の不
飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸、該不飽和
モノカルボン酸又はジカルボン酸のエステル、酸
基が1～18個の炭素原子を有する飽和カルボン
酸のビニルエステル、アルキル基が1～18個の
炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、アク
リロニトリル、メタクリロニトリル、8～20個
の炭素原子のα-オレフィン、ノルボルネン及び
ビニル芳香族化合物から成る群より選ばれたもの

であり且つ柔軟性重合体を与えるように前記(a)及
び(b)と共重合可能なモノマー8～40重量%；及
び(d)エポキシ基を含有する4～21個の炭素原子
のエチレン系不飽和モノマー0.2～15重量%よ
り成る共重合体1～99重量%と有機熱硬化性樹
脂1～99重量%とを含有して成り、該共重合体
は該熱硬化性樹脂と少なくとも機能的に相容性で
あり、該樹脂がフェノール樹脂、エポキシ樹脂及
びメラミンホルムアルデヒド樹脂から成る群より
選ばれたものであることを特徴とする上記ブレ
ンド。

2. 成形品、フィルム、繊維又は発泡品の形態
にある特許請求の範囲第1項記載の硬化したブレ
ンド。

3. (i)實質的に、(a)エチレン40～90重量%；
(b)一酸化炭素0～20重量%；(c)8～20個の炭
素原子の不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸、

該不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸のエステル、酸基が1~18個の炭素原子を有する飽和カルボン酸のビニルエステル、アルキル基が1~18個の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、8~20個の炭素原子の α -オレフィン、ノルボルネン及びビニル芳香族化合物から成る群より選ばれたものであり且つ柔軟性重合体を与えるように前記(a)及び(b)と共重合可能なモノマー5~40重量%及び(c)エポキシ基を含有する4~21個の炭素原子のエチレン系不飽和モノマー0.2~15重量%より成る共重合体5~95重量%と、フェノール樹脂、エポキシ樹脂及びメラミンホルムアルデヒド樹脂から成る群より選ばれた熱硬化性樹脂であつて上記共重合体がそれと少なくとも微能的に相容性であるような熱硬化性樹脂5~95重量%とを分散させ、(2)該ブレンドを成形し、そし

- 8 -

タスと同様であり、故に、低い誘電定数を有しそして熱い油、熱いワックス及び熱い炭化水素中に可溶性である。それらは非常に不活性であることも知られている。いくつかの用途に対しては、エチレン重合体を変性してそれらを柔軟性ならしめ、該エチレン重合体により大きい極性を付与し、そして他の樹脂との反応にそれらを使用可能ならしめることが望ましい。エチレン重合体中に酢酸ビニル又アクリレートのような不飽和有機エステルを混入することにより該エチレン重合体に低度の極性及び或る程度柔軟性を付与することができる。しかしながら、高度の極性を与えるためには、高水準量のエステルが必要であり、このことは長いエチレン鎖の持つ利点、たとえば低コスト、良好な低温挙動、等に不利な影響を与える。故に、エチレン共重合体の主要な特徴としての炭化水素鎖を保持しながらエチレン共重合体の極性を増加さ

- 5 -

特開昭53-126053(2)

て(3)該成形したブレンドを架橋した樹脂が成形されるまで高められた温度に保持し、その際該エチレン共重合体は硬化した熱硬化性樹脂中に実質的に分散状態のままであることを特徴とする成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化可能な組成物であるエチレン共重合体のブレンド、及びそれから成形された造形品に関する。更に詳しくは、本発明は、エチレンと柔軟性付与モノマー (*flexibilizing monomer*) とエポキシ側基を含有する三番目のモノマーと場合により一酸化炭素との共重合体及び熱硬化性樹脂のブレンドに関する。本発明は、かかるブレンドから形成された造形品、フィルム及び繊維に関するものである。

エチレン重合体は低い極性及び低い反応性により特徴づけられる。それらはこの点においてワッ

- 4 -

せることが望ましい。しかしながら、より柔軟性であり且つより極性であるように変性されたエチレン共重合体は依然として比較的非反応性であり得る。

熱硬化性樹脂に関する技術及び特に他の重合体とのブレンドをここで考慮してみよう。フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の如き商業的に入手し得る熱硬化性樹脂は、高められた温度でそれらの性能を保持する故に有用であることが見出されていた。この性能の保持は使用された熱硬化性樹脂の構造中に備わつた架橋又は硬化作用と関連している。しかしながら、この高温性能の保持には、高い剛性 (*stiffness*) 及び脆性が伴っておりこのことは剛性を低下させることを望ましくせしめるか又はいくつかの剛性が所望される場合にはより高い靱性 (*toughness*) を与えることにより剛性を低下させることを望ましくせしめる。熱硬化

- 6 -

性樹脂中に柔軟性重合体をブレンドするというわかりきつた解決法は我々の知る限りでは成功したことはない。分子的相容性が達成されたことはなく；熱硬化性樹脂の望ましい性質は失われる。

本発明に従えば、フェノール樹脂、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂及びメラミンホルムアルデヒド樹脂から成る群より選ばれた固体有機熱硬化性樹脂1～99重量%と、實質的に(a)エチレン40～90重量%；(b)一酸化炭素0～20重量%；(c)8～20個の炭素原子の不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸、該不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸のエステル、酸基が1～18個の炭素原子を有する飽和カルボン酸のビニルエステル、アルキル基が1～18個の炭素原子を有するビニルアルキルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、8～20個の炭素原子の α -オレフィン、ノルボルネン及

- 7 -

レゾルシノール、ヒドロキノン等)又はポリフェノール(たとえばビスフェノールA)で変性したフェノール-ホルムアルデヒド樹脂も有用である。

好ましいブレンドは、(a)エチレン、(b)一酸化炭素、(c)アルカン酸ビニル、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル；アルキルが1～20個の炭素原子を有するアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート；から成る群より選ばれたものであり、前記(a)及び(b)と共重合可能なモノマ及び(c)共重合可能な不飽和有機酸のエポキシエステル、ビニルエーテル及びアリルエーテルのエポキシエーテル並びに4～12個の炭素原子のモノ-エポキシ置換ジオレフィンから成る群より選ばれたエポキシ含有モノマーの共重合体を含有する。

特定の好ましいブレンドは(a)エチレン、(b)一酸化炭素、(c)酢酸ビニル、及び(d)グリシジルアクリ

- 8 -

特開昭53-126053(3)

ビニル芳香族化合物から成る群より選ばれたものであり且つ柔軟性重合体を与えるように前記(a)及び(b)と共重合可能なモノマー5～40重量%；及び(c)エポキシ基を含有する4～21個の炭素原子のエチレン系不飽和モノマー0.2～15重量%から成る共重合体1～99重量%との硬化可能なブレンドが提供される。

“フェノール樹脂”なる用語は、熱硬化性フェノール-アルデヒド樹脂、たとえば、フェノール、クレゾール、たとえば m - p -クレゾール混合物、 p -クレゾール又はクレジル酸、レゾルシノールとホルムアルデヒド及びフルフラールの如きアルデヒドとから製造されたそれらを包含することを意味している。1工型型(レゾール)又は2工型型(ノボラック)が有用である(米国特許第3,488,981号)。アルキルフェノール(たとえばクレゾール)、多価フェノール(たとえば、

- 8 -

レート又はメタクリレート)の共重合体を含有する。

他の特定の好ましいブレンドは(a)エチレン、(b)酢酸ビニル及び(c)グリシジルアクリレート又はメタクリレートの共重合体を含有する。

好ましいブレンド中の共重合体は下記重量%の成分(a)～(d)を含有する：

- (a) 45～80、更に好ましくは、50～70、
- (b) 0～15、更に好ましくは、0～8又は10～15、
- (c) 10～88、更に好ましくは、20～80、
- (d) 0.4～9、更に好ましくは、1.5～6。

該共重合体は通常0.1～3,000、好ましくは5～500なる範囲のメルトインデックスを有する。

上記硬化可能なブレンドは、硬化させる前に、シート、成形用ブロック、又は繊維に形成することができる。該硬化可能なブレンドは粉末に粉砕することができる固体形態であつてもよく、そし

- 10 -

てその後硬化の前に、成形品もしくは造形品、フィルム、コーティング又は繊維に成形することができる。

前記した形態の硬化した組成物は、上記硬化可能なブレンドをオープン、モールド等に加熱することにより得られる。

フェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂の不十分な性能は一般に高度の脆性により示される。これは通常、高速衝撃による脆性破壊 (*brittle failure*) 又は曲げの如き慢速試験下の低速での脆性破壊の何れかで示される。実際の使用においては、このことは、ボトルキャップの如き成形品を床に落とした場合、玩具を振つた場合に又は僅かな熱的歪によつてすら起こり得る。後者は、車のフード下に使用することがある金属インサートを有する成形品に関してよく起こる。

本発明を証明するために、上記した定性的脆性

- 11 -

種の充填剤を使用している樹脂は商業ベースで提供されているが、高いブレンド製造コスト及び上記市販製品の実用上の困難の故に広範には使用されない。

故に、その靱性 (*toughness*) を増加させるために熱硬化性成形コンパウンドに添加され得る樹脂改質材は依然として必要である。

本発明は、改質用樹脂が熱硬化性樹脂と相容性であることを必要とし、且つ又それに基づいている。本発明に係るこの種類の相容性であつて、二つの段階即ち硬化の前及び後における二種類の相容性がある。

一つの種類の相容性は極めて普通の相容性であり、その場合2種類の樹脂のブレンドが分子規模で完全に混和性であり、そして透明なフィルムを与える。本発明はここに述べた種類の相容性を包含する。

- 18 -

特開昭53-126053(4)

問題を定量的実験室測定に転換することが必要である。慢速曲げ測定において本発明者は、常用の充填フェノール樹脂及びエポキシ樹脂は試料に対する歪が約1%という小さな時に破壊する (*fail*) ことを見出した。実用目的のために、破壊までの歪の水準を2~8倍増加させること；即ち2~8%に増加させることは大きな成果である。

衝撃測定法としては、ノッチ付アイゾット試験が選ばれた。この試験においては、成形品の衝撃エネルギー吸収能力を測定する。常用の充填フェノール系成形用樹脂は、非常に低い値、即ち試料が破断する (*break*) 時に、0.1~0.8 フート・ポンド/インチノッチ、を示す。この値は充填剤の種類又は組合せに依存する。それは、より高価なフェノール樹脂で該構造を変性するか又は長いガラス繊維もしくはコットンフロックを使用することにより増加させることができる。これらの種

- 12 -

本発明はまた、第二のそして低度の相容性、これもまた重要であるが、を必要とし且つ又それに基づいている。2種の樹脂をブレンドしそしてそれらが成形されたフィルムの二相不透明性 (*two-phase opacity*) により証明される如く不相容性であるように見えることがしばしば見出され得るのである。それにもかかわらず、本発明は、該ブレンドが強く且つ靱性であることを見出す；この2種の樹脂は機能的に (*functionally*) 相容性である。この機能的相容性は、二つの相が相互依存性でありそして出発樹脂の純粋な相ではないが故に生じるのである。各相は少量の他方の樹脂を含有する。実際に、この種の溶融した二相ブレンド中には相境界を横切つて分子の一定の移動を伴う平衡状態がある。一つの理論は、冷却した試料が上記境界を横切るいくつかの分子がはまり込んだ部分通路を有し、そのことにより改善された機械

- 14 -

的性能を付与することを示唆している。

大抵の重合体／重合体ブレンドはこの機能的相容性を示さない。ポリ塩化ビニルとポリスチレンの如きブレンドは、溶融物中において分子的相互依存を示さないように思われるのであり、実際極端に砕けやすい (*friable*)、脆い (*brittle*) 不透明フィルムを示すのである。この挙動は一般の場合である。改質用樹脂の構造を未硬化の熱硬化性樹脂の構造に合うように製造して良好な溶融加工特性 (*melt working characteristics*) 及び機能的相容性を与えることは本発明の一部である。

前記相容性が硬化プロセスにより破壊されないこともまた本発明にとって必須である。硬化前には完全に相容性である (透明) が、硬化後には二相 (不透明) となる重合体-樹脂ブレンドを案出することが可能である。硬化プロセス中に起こる分子運動は、樹脂分子が化学的硬化のための最善

- 15 -

キルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及び 8 ~ 20 個の炭素原子の α -オレフィンの如き共重合可能な不飽和炭化水素、ノルボルネンの如き環化合物及びビニル芳香族化合物から成る群より選ばれる。酢酸ビニルは好ましいモノマー (c) である。

モノマー (d) はエポキシ基を含有する 4 ~ 21 個の炭素原子のエチレン系不飽和モノマーである。かかるモノマーは、共重合可能な不飽和有機酸、たとえば、アクリル酸又はメタクリル酸のエポキシエステル、ビニルエーテル及びアリルエーテルのエポキシエーテル、たとえばグリシジルビニルエーテル、ビニルシクロヘキサンモノオキシド等、又は 4 ~ 12 個の炭素原子のモノ-エポキシ置換ジ-オレフィンから成る群より選ばれる。グリシジルアクリレート及びメタクリレートは好ましいモノマー (d) である。

- 17 -

の位置に達することを可能にし、同時に改質材分子を別々の即ち第二の相へ押しやる (*reject*) とを可能にする。

本発明の必須の部分は、熱硬化性樹脂と同時に硬化する部位を改質材分子中に導入せしめることである。かかる部位は、完全に相容性ブレンド及び本発明の機能的相容性ブレンドの両方にとって必須である。

本発明のブレンド中の共重合体は、前記した量のエチレン、一酸化炭素及びモノマー (c) 共重合可能なエチレン系不飽和有機化合物である及び (d) から実質的に成っている。モノマー (c) は 8 ~ 20 個の炭素原子の不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸、かかる不飽和モノカルボン酸又はジカルボン酸のエステル、酸基が 1 ~ 18 個の炭素原子を有する飽和カルボン酸のビニルエステル、アルキル基が 1 ~ 18 個の炭素原子を有するビニルアル

- 16 -

本発明の共重合体を製造するに際し、市販の入手可能なエチレン、一酸化炭素並びに 100% 純度の不飽和モノマー (c) 及び (d) を最初に使用し、そして重合のための連続的構成を供給するためにはフィード流を使用する。使用する反応容器は高压及び高温に耐えることができ、そして高速電動機駆動攪拌機及び圧力安全弁並びに温度を制御するための加熱用又は冷却用流体を循環させるためのジャケット付壁を備えている。一酸化炭素及び他のモノマーを、反応器の圧力で、エチレンモノマーフィード流中にポンプで送り、次いでモノマーの混合物を、一槽又は別々の何れかで、反応器中に反応器圧でポンプ送りする。触媒は、必要に応じて、別々のフィードラインを通つて反応器中にポンプで送られる。

共重合体及びモノマーの混合物は反応器を出て行き、そして混合物が分離器中に流れるにつれて

- 18 -

圧力を減少させる。モノマーは分離器を去り、そして分解されるか又は構成モノマーと共に反応器へ再循環させるためにポンプで送られる。溶融した共重合体は流れとなつて分離器を去り、それから冷却され、そして更に加工される。たとえば該共重合体は適当な寸法の粒子に切り、そして出荷のため適当なコンテナ中に入れることができる。

反応器へのエチレン、一酸化炭素、モノマー(c)及び(d)並びに触媒の流れは、それらが一定の連続的モル比で且つ生成物及び未反応モノマーが反応器から取り出されるのと同じ連続的速度で反応器に入るように注意深く制御される。速度及びモル比は、生成物共重合体がエチレン40～90重量部、一酸化炭素0～20重量部、モノマー(c)5～40重量部及びモノマー(d)0.2～1.5重量部となるように調節される。反応しているモノマーを反応器全体にわたつて堅密な混合状態に保持するた

- 19 -

供給速度の比は、生成した共重合体中のこれらのモノマーの所望される比とは異なっているであろう。たとえば、一酸化炭素はエチレンの約5倍の速度で反応し、その結果エチレン10部が重合体中に導入された時に、一酸化炭素約50部が重合体中に存在する。特定の共重合体を製造するのに必要とされる条件は、モノマー(c)及び(d)の反応性に依存して変わり、たとえば酢酸ビニルはエチレンと同じ速度で反応しこれに対してメチルメタクリレートのような他のモノマーは一酸化炭素とほぼ同じ速度で又はそれより速く反応する。エポキシ含有モノマー(d)はエチレンの反応速度と一酸化炭素の反応速度間のいろいろな速度で反応することができる。

本方法において使用される遊離基重合触媒は、過氧化物、過酸エステル(peresters)、アゾ化合物、又は過炭酸塩の如きエチレンの重合において

- 21 -

特開昭53-126053(6)

めに、通常反応器容積1ガロンにつき少なくとも0.25馬力の比率の効果的攪拌がなされる。反応器温度は少なくとも140℃とするべきである。反応器温度を約155-300℃、最も好ましくは155-225℃の範囲内に保持すること、及び反応器圧を5000-80,000 psi、好ましくは約20,000-85,000 psiの範囲内に保持することが好ましい。

反応器の内容物をエチレン、一酸化炭素及びモノマー(c)及び(d)の重量比に関して均一に保持して本発明の固体共重合体を製造することが、本発明の共重合体の製造において重要である。全部より少ないモノマーが反応しているようにモノマーの何れも枯渇させるべきではない。種々のモノマーは異なる速度で反応するので、より大きい反応性のモノマーがより大きい百分率で所定時間内に反応するであろう。結果として、モノマーの

- 20 -

通常使用される触媒の何れであつてもよい。これらの群内で選ばれた化合物は、過酸化ジラウロイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルパーイソブチレート、*t*-ブチルパーアセテート、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル及び相当する遊離基活性を有する他の化合物である。通常、該触媒はベンゼン、クロセン、鉱油の如き適当な不活性有機液体溶媒又は溶媒の混合物中に溶解される。通常触媒水準即ち反応器へ供給されるモノマー重量を基準として約25～2500 ppm、好ましくは約75～500 ppmが使用される。

本発明の目的のため、2種類の溶融した重合体のブレンドの性質を理解することが望ましい。何故ならばブレンドは高重合体の分子的性質により影響されるからである。フェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂は硬化段階に先立ち所望の形に加工するための中分子重合体として製造され

- 22 -

る。(これらの樹脂は硬化後成形できない)。未硬化の熱硬化性樹脂を溶解しそして溶解した熱可塑性樹脂中にブレンドしようと試みる場合には、該熱可塑性重合体の分散は溶解した熱硬化性樹脂の剪断(作用)により達成される。溶解した熱可塑性重合体を分散させて非常に小さな小滴とするためには、溶解した熱可塑性樹脂に対して溶解した熱硬化性樹脂における剪断力が働くように、該2種類の溶解重合体の相互界面における該2種類の重合体間の相互作用がなければならぬ。このことは、各重合体は他方の重合体中に部分的に可溶性である場合に達成される。さもなければ、熱可塑性樹脂は比較的大きな粒子として上記液体中に残留する。そこで、本発明における第一の要件は、上記液体熱硬化性樹脂中に部分的に可溶性である熱可塑性樹脂を与える分子構造を見出すことである。

- 2 8 -

に対する有用な改質材として働くことを意図している。有効であるためには、それは分子レベルで部分的に分散しなければならない、即ち硬化前に熱硬化性樹脂中に部分的に溶解しなければならない；且つそれは硬化後熱硬化性樹脂中に実質的に分散したままでなければならない。

認識されなければならない他の点は、上記説明した意味における二つの有用な分散程度が存在することである。その一つは、熱可塑性樹脂が、硬化後において、得られるブレンドが透明である程に十分に分散している場合である。かかるブレンドから成形硬化したフィルムは未変性の熱硬化性樹脂よりは柔軟性である。それは試料が破断する(fail)前における適度且つ有用な程度の伸びを有するが、試料が破断するときには、多量のエネルギー吸収を伴うことなく脆性破断する。しかしながら、硬質熱可塑性樹脂に対するゴム状耐衝

- 2 5 -

熱硬化性樹脂の硬化は、1分子につき平均して2個より多く存在する部位を介して熱硬化性分子が化学結合することにより起こる。非反応性熱可塑性重合体が熱硬化性樹脂中に溶解すると、これらの熱硬化性分子は硬化期間中速やかに動き回って熱可塑性樹脂を排除する。それにより熱可塑性重合体は固化しつつある熱硬化性組成物から強制的に追い出される。結果として二相系が形成される。一相は硬質の脆い熱硬化性マトリックスである。第二の相は前に溶解した熱可塑性樹脂から成る。そこで、本発明の第二の要件は、熱可塑性共重合体中に、熱可塑性共重合体が硬化工程に参加するための部位を与える反応性エポキシ基を導入することである。熱可塑性共重合体は、そのことにより、硬化した熱硬化性樹脂のマトリックス中に緊密に結合する。

要約すると、上記熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂

- 2 4 -

筆収良剤は、該硬質相に緊密に結合している別々の相として微細に分散されるべきであることは当業界で良く知られている。

他方、熱硬化性樹脂を靱性ならしめることはもつと更に困難である。本発明は、前記共重合体の構造を調節して同様な効果を達成する；即ち本発明の共重合体はそれらが未硬化の熱硬化性樹脂中に部分的にしか溶解しないように調節され得る；という発見を包含する。この場合、従つて硬化後においては、本発明の熱可塑性樹脂の小さな硬質物は衝撃エネルギーを吸収することができるが、実際には、それらもまた硬化した熱硬化性マトリックスに反応性部位を介して結合しているからこそそのように作用するのである。

前記した共重合体は、フェノール樹脂たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂；及びメラミンホルムアルデヒド樹脂から成る群よ

- 2 6 -

り選ばれた有効量の固体有機熱硬化性樹脂と硬化可能なブレンドをつくるのに使用することができる。"フェノール樹脂"なる用語は、熱硬化性フェノール-アルデヒド樹脂、たとえばフェノール、クレゾール、たとえばm-*p*-クレゾール混合物、*p*-クレゾール又はクレゾル酸、レゾルシノールとホルムアルデヒド及びフルフラールの如きアルデヒドとから製造されたそれらを含むことを意味している。1工程型(レゾール)又は2工程型(ノボラック)が有用である(米国特許第3,488,981号)。アルキルフェノール(たとえばクレゾール)、多価フェノール(たとえば、レゾルシノール、ヒドロキノン等)又はポリフェノール(たとえばビスフェノールA)で変性したフェノール-ホルムアルデヒド樹脂も有用である。

これらの硬化可能なブレンドは前記共重合体1~99%及び熱硬化性樹脂1~99%を含有して

- 27 -

エチレン、一酸化炭素、酢酸ビニル、及び表Iに記載の第IV番目のモノマーをそれぞれ表Iに示した供給比で混合し、次いで得られる混合物を表Iに記載の種類及び量の触媒と共に700℃の高度に攪拌されている反応容器中にフィードすることにより、上記モノマーの共重合体を製造した。

反応器圧力及び温度並びにモノマーの重合体への転化率も表Iに示されている。反応器滞留時間は4.5分であつた。表Iに報告した重合体のメルトインデックスはASTM D1288-65T条件Bに従つて決定された。

特開昭53-126053(8)

成つていてもよい。共重合体はブレンド中に5~95%存在しそして熱硬化性樹脂はブレンド中に5~95%存在していることが好ましい。特に好ましい範囲は共重合体10~50%であり、そして熱硬化性樹脂90~50%である。

上記硬化可能なブレンドは熱硬化性系中に使用されている通常の充填剤で充填することができる。これらの充填剤は木粉、アスベスト、シリカ、ガラス繊維、コットンフロック、雲母、布粉及びコード、ぼろ、カーボンブラック、又は炭、鉛、銅等の如き金属であつてもよい。該硬化可能なブレンドは柔軟性、半硬質もしくは硬質のフィルム、コーティング、繊維、成形品、発泡品及び接着剤を製造するのに使用することができる。

下記実施例により本発明を更に説明する。特記しなければ百分率は重量による。

実施例 1~14

- 28 -

実施例 15

ノボラックフェノール樹脂 (Hooker Chemical Company の Durez Division により供給された Durez[®] 14000、ヘキサメチレンテトラミン約7%を含有する粉末の2工程型フェノール-ホルムアルデヒド樹脂) と共に実施例2の重合体15%を含有するブレンドを、テトラヒドロフラン中に両重合体を溶解することによりつくつた。このブレンドを熱盤上で乾燥し、次いでプレスして2ミルのフィルムとした。フィルムをプレス中20,000 p.s.i.の圧力で165°Cにて15分間硬化させた。このブレンドからの硬化させたフィルムは透明であり、このことは良好な相容性を示しており、そして破断する前に殆んど180°曲げることができる。

この結果は、非常に脆いそして非常に小さな温度下に破断する未変性の硬化ノボラックフェノール

- 82 -

1 lb./inch に比べて 0.89 ft. lb./inch であつた。

実施例 17

実施例8の重合体及び実施例15のノボラック樹脂を使用して50/50ブレンドを溶液からつくつた。未硬化フィルム、即ち該溶液からのキャストは透明であり、これは相容性を示している。このフィルムをエアオープン中110°Cで20分間硬化させて、透明で柔軟なフィルムを得た。このフィルムは折り重ねることができそしてひび割れを生じることなく折り目をつけることができる。

この硬化したフィルムを酢酸アセトンを含むビーカー中に入れた。この試料は80分間攪拌後フィルムの状態を保っており、完全な硬化を示している。

実施例 18

75°Cの温度で二本ロール機により50/50

- 84 -

特開昭53-126053(10)

樹脂からのフィルムの挙動とは対照的である。

このブレンドの相容性性質は一酸化炭素を共重合しなかつたエチレン/酢酸ビニル/グリシジルメタクリレート共重合体を使用して得られる性質と対照的である。この二番目の共重合体を使用する場合には不透明な不相容性のブレンドが得られ、このことは透明なフィルムが所望される場合には一酸化炭素成分が必須であることを示す。この共重合体のモノマー比は71/22/7であつた。

実施例 16

実施例2の重合体85%及び実施例15のノボラックフェノール樹脂を含有する溶液ブレンドをつくつた。このブレンドをプレスして8"×8"×1/8"のバーとし、そして150°Cで10分間硬化させた。このバーを裁断して2 1/2"×1/2"×1/8"のバーとした。これらのバーのアイゾット衝撃強度は未変性フェノール樹脂の値0.25 f.t.

- 83 -

ブレンドをつくつた。実施例8の重合体15%を、Durez[®] 26184として供給された粉末の1工程型フェノール樹脂(レゾール)15%とブレンドした。10ミルフィルムをこのブレンドから溶解プレスしそして曇っていることを見出した。これは部分的にしか相容性でないことを示している。このブレンドをプレスしてバーとし、そして硬化させた。このバーのアイゾット衝撃強度は25であつた。

これは硬化した重合体としては非常に高い値である。

実施例 19

実施例8の重合体15%を、硬化剤を含有していない、Hooker Chemical Co., 販売の粉末2工程フェノール樹脂(ノボラック) Durez[®] 22091 15%と共に練つた。ブレンドをプレスして10ミルフィルムとし、次いで150°C

- 85 -

でプレス中に1時間保持して硬化させた。このフィルムは透明であり、このことは相容性を示しており、そして液体テトラヒドロフラン中に不溶性であり、このことは硬化を示している。

実施例 20

実施例8の重合体とヘキサメチレンテトラミン8%を含有する実施例15に記載のノボラックフェノール樹脂とから50/50溶液ブレンドをつくった。10ミルフィルムを1000でプレスし、温度を30分間150°Cに上昇させた。フィルムは透明であつた。

このフィルムの引張特性は、引張強度2150 psi; 伸び60%; 引張弾性率18,000 psiであつた。破断した試験片をもとの位置に戻すと、上記の伸びは>95%弾性であることが見出された(ASTM D-1708-68[0.2%/分、クロスヘッド速度])。

- 86 -

キサメトキシメチルメラミン(Cymel® 801)50%とのテトラヒドロフラン中の溶液ブレンドをつくった。硬化用触媒としてp-トルエンスルホン酸を溶媒を除いて0.25重量%となるように加えた。この溶液をアルミニウム上に破膜し、乾燥し、そして150°Cで1時間硬化させた。得られるフィルムは非常に強かに織っており、柔軟性であり、そしてひび割れを起すことなく折り重ねることができた。

メラミンホルムアルデヒド樹脂及び触媒のみを含有する同様なフィルムもアルミニウム上に破膜し、そして硬化させた。対照的に、このフィルムは非常に脆く、そしてアルミニウムを曲げるとひび割れを起した。

実施例 28~40

実施例1~14の方法に従つて一連のテトラボリマーを製造した。重合体組成及び反応条件を表

- 88 -

実施例 21

実施例1の重合体0.5%と、エポキシ当量(epoxy equivalent weight)約190及び250で約13,000 psiなる粘度を有するビスフェノールAの液体ジグリシジルエーテル1.3% (Shell 販売のEpon® 828)とを使用してテトラヒドロフラン中の溶液ブレンドをつくった。硬化剤トリエチレンテトラミン0.15%を加えた。溶液を減圧乾留してフィルムを形成させた。蒸気浴上で1時間加熱することによりフィルムを硬化させた。フィルムは透明であり、そして脆性を示すことなく折り重ねることができた。この挙動は、実施例1の重合体を加えないで同様にしてつくられた対照フィルムの脆性挙動と対照的であつた。

実施例 22

実施例2の重合体50%と、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、American Cyanamid 販売のヘ

- 87 -

』に要約する。



- 89 -

表 1

実施例番号	生成物共重合体				反 応 条 件				
	共重合体種類	モノマー比	メルトインデックス	圧力 (気圧)	温度 (°C)	触媒種類	触媒濃度 (%)	供給比 $\frac{b}{c}$ / コモノマー(c) / CO / コモノマー(d) (重量 部)	転化率 %
2 3	E/VA/CO/GMA	70/18/9/3.5	60	1880	180	RA-55	.54	10/258/.17/.14	11.4
2 4	E/VA/CO/AGE ⁽¹⁾	68/17/12/2.9	40	1880	180	RA-55	.87	10/258/.45/.06	11.8
2 5	E/MA ⁽³⁾ /CO/GMA	72/11/18/4.2	45	1880	180	RA-55	1.22	10/.25/.80/.11	10.8
2 6	E/VA/CO/GMA	68/22/8/2.9	400	1700	182	RA-55	1.87	20/52/.80/.18	11.5
2 7	E/VA/CO/GMA	78/17/9/1.2	400	1700	181	RA-55	1.89	20/68/.90/.21	11.0
2 8	E/VA/CO/GMA	82/21/14/3.2	500	1400	180	RA-55	3.94	20/66/.90/.19	11.8
2 9	E/VA/CO/GMA	60/22/14/4.5	50	1880	181	LUP 80	.021	10/38/0.50/.12	12.6
3 0	E/VA/CO/GMA	64/29/4/3.8	850	1450	181	RA-70	.42	14/547/0.10/0.09	11.8
3 1	E/VA/GMA	65/81/4.5	50	1880	181	RA-55	.25	22/666/.18	12.2
3 2	E/MA/GMA	71/24/5.8	15	1880	180	RA-55	1.59	10/.42/.10	10.7
3 3	E/VA/GMA	77/19/4.7	40	1880	181	RA-55	.58	10/25/.6	11.0

- 40 -

3 4	E/VA/GMA	71/24/4.2	60	1880	182	RA-55	.51	10/350/.11	11.8
3 5	E/VA/GMA	62/84/3.7	70	1880	181	RA-55	.41	10/565/.11	12.1
3 6	E/VA/GMA	64/80/6.2	40	1880	181	RA-55	.82	10/460/.18	11.6
3 7	E/VA/GMA	68/81/0.9	105	1880	176	RA-55	.08	14/540/.027	11.0
3 8	E/VA/GMA	65/88/2.0	90	1830	177	RA-55	.11	14/546/.058	11.8
3 9	E/VA/AGE	66/88/0.7	280	1830	170	RA-55	.25	14/558/.124	11.2
4 0	E/MVE ⁽⁴⁾ /GMA	66/26/8.1	1200	1700	160	RA-55	.23	~2/41/.08	11.9

LUP 80 = ϵ -ブチルパーオキシイソブチレートRA-55 = 2- ϵ -ブチルアゾ-2-シアノ-4-メトキシ-4-メチルペンタンRA-70 = 2- ϵ -ブチルアゾ-2-シアノ-4-メチルペンタン

(1) = アリルグリンジルエーテル

(2) = $Lbs.$ / 重合体の $MLbs.$

(3) = メチルアクリレート

(4) = メチルビニルエーテル

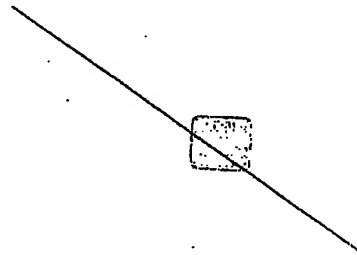
- 41 -

対照実施例1及び実施例41~49

木粉と2工樹(ノボラック)フェノール樹脂の50/50ブレンドをベースとする、フェノール樹脂のブレンドをつくつた。ヘキサメチレンテトラミン8部をブレンド工程で加えて硬化触媒たらしめた。全ブレンドは比較の目的で40%の木粉を含有する。本発明のテトラポリマーの代りに追加的量のノボラックフェノール樹脂を使用した。対照実施例1を除いて、フェノールの一部を代替するために本発明の重合体を、加えた。 $\frac{1}{2}'' \times \frac{1}{2}'' \times 5''$ を1000で成形しそして1600で10分間硬化させた。

表IIに示した結果から、固かにすぎない弾性率減少を伴つたより高い曲げ強度及びより高い破壊点曲げ歪(flexural strain at failure)を得ることができ(実施例41)；又は比較的僅かな曲げ強度減少を伴つた、破壊点曲げ歪の顕

著な増加、弾性率の大幅な減少を得ることができ
ることが見出され得る(実施例42~49)。



- 42 -

- 43 -

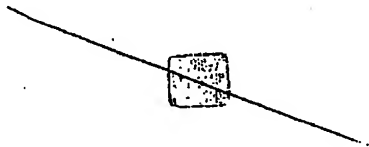
表 II

実施例番号	添加剤種類	添加剤、量、 %	曲げ弾性率 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	曲げ強度 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	破壊点曲げ歪 %
対照1	(フェノール樹脂)	(20)	1100	18	1.2
41	実施例28のテトラポリマー	20	800	14.5	1.8
42	実施例26のテトラポリマー	20	820	10	4.5
43	実施例30のテトラポリマー	20	280	6.8	3.9
44	実施例31のターポリマー	20	290	6.9	3.8
45	実施例32のターポリマー	20	270	6.9	3.8
46	実施例37のターポリマー	20	430	6.2	1.5
47	実施例38のターポリマー	20	250	5.7	3.2
48	実施例39のターポリマー	20	850	5.8	1.8
49	実施例40のターポリマー	20	220	5.8	3.8

- 44 -

対照実施例2及び実施例50～54

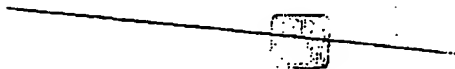
実施例41及び42と同様な木粉を含有するフェノール樹脂のブレンドを1/4厚さのブラックに成形しそして前記した如くして硬化させた。該ブラックを、1/4ポンドの重量の落槌により試験して(Gardner Test)、ブラックの縫割にクラックが現われる際の値を決定した。表IVの結果には、破断までのエネルギーは添加した重合体の割合に依存して2～8倍又はそれ以上増加し得ることが示されている。



- 45 -

対照実施例8及び実施例55～59

商業用銘柄のフェノール樹脂を、特に、中長ガラス繊維充填剤及び電気的用途向けの種々の添加剤と配合する。この配合物はDurez[®] 28570というコードがつけられている。本発明の8種類のテトラポリマー及び2種類のターポリマーを全組成物の20%となるように加えた。比較のために、純粋なノボラック樹脂20%を加えて、同じ量の充填剤及び添加物を有する対照を得た。試料を成形し、硬化させ、そして電気的性質を試験した。表Vにおいて、電気的性質は問題となる程に損われてはいないことが示されている。しかしながら、体積抵抗率は少なくとも5倍改善されている。



- 47 -

表 IV

実施例番号	添加剤種類	添加剤量、%	破断までのエネルギー、 ギンチンチンポンド
対照2	(フェノール樹脂)	(25)	1.2
50	実施例28のテトラポリマー	25	2.8
51	実施例25のテトラポリマー	25	3.2
52	実施例80のテトラポリマー	25	5.5
53	実施例81のターポリマー	25	5.5
54	実施例82のターポリマー	25	5.5

- 46 -

実施例番号	添加剤名称	添加剤重量%	耐アーク性 ⁽¹⁾ 秒	体積抵抗率 ⁽²⁾ $\times 10^{11}$ オームメ ーター	破壊電圧 ⁽³⁾ ボルト/ミル
対照 8	(フェノール樹脂)	20	108	0.28	1072
55	実施例28のテトラポリマー	20	81	14.5	1105
56	実施例26のテトラポリマー	20	140	2.2	1051
57	実施例30のテトラポリマー	20	119	2.5	1076
58	実施例31のターポリマー	20	101	8.1	1025
59	実施例32のターポリマー	20	107	2.2	994

(1) タングステン電極

(2) ASTM D257

(3) ASTM D149 - 試料約0.040インチ厚

- 48 -

実施例 60 ~ 62

フェノール樹脂がブレンドの50%より少ない場合に弾性の硬化した生成物をつくることのできる。かかる挙動の例は表VIに示されている。破壊までの伸びが100~200%であり、そして破壊後のこの伸びの弾性回復は約90%である。



- 49 -

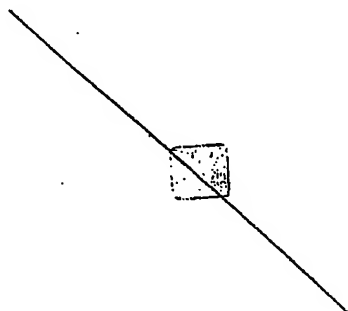
表 VI

実施例番号	使用したフェノール樹脂	添加剤種類	添加剤量 %	剛性100% 割断モジュラ ス, psi	引張強度 psi	破断点伸び %	80分後の回復 %
60	Durez [®] 14000	実施例2のテトラポリマー	60	2710	8820	110	89
61	Durez [®] 14000	実施例2のテトラポリマー	70	1540	2800	150	98
62	Durez [®] 14000	実施例2のテトラポリマー	80	740	1960	190	92

- 50 -

対照実施例4及び実施例63～65

市販のエポキシ樹脂をガラス繊維で充填しそして射出成形用にペレタイズした(Fibberite[®] 2748)。表Ⅵに示した如くブレンドをつくりそして評価した。



- 51 -

表 VII

実施例番号	添加剤種類	添加剤量 %	曲げ弾性率 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	曲げ強度 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	破壊までの 曲げ歪 %	% 回復	アイソット衝 撃強度 ft-lb/インチ
対照 4	—	なし	1.440	1.62	1.1	100	0.89
68	実施例 28 のテトラポリマー	20	400	4.8	1.8	97	0.42
64	実施例 26 のテトラポリマー	20	210	5.0	3.8	90	—
65	実施例 26 のテトラポリマー	20	150	3.4	4.1	—	0.95

— 52 —

対照実施例 5 及び実施例 68 ~ 69

ガラス充填 2 工程フェノール樹脂 (Durez[®] 28570) を使用して 2 本ロール機によりブレンドを製造した。この樹脂は硬化のための十分な触媒を含有していた。対照実施例 5 は、すべての実施例が同じ量のガラス充填剤を含有するように未充填フェノール樹脂 20 % を含有していた。本発明の重合体は 20 % 水準で加えた。バーを 1000 円で成形しそして試験の前に 1600 円で硬化させた。

振盪の結果から、剛性の過剰な減少、破壊までの曲げ歪の過剰な増加、及び衝撃強度の過剰な増加が達成され得ることがわかる。



— 58 —

表 Ⅷ

実施例番号	添加剤種類	添加剤量	曲げ弾性率 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	曲げ強度 $\times 10^{-3} \text{ psi}$	破壊までの 曲げ歪	アイゾット衝撃強度 ft-lb/inch
対照 5	フェノール樹脂	20%	1400	14.7	1.2	0.20
66	実施例88のターポリマー	20%	169	5.0	7.2	1.4
67	実施例84のターポリマー	20%	78	2.7	8.0	1.6
68	実施例85のターポリマー	20%	60	2.9	9.7	1.8
69	実施例86のターポリマー	20%	124	4.9	5.8	1.1

- 54 -

対照実施例 6 及び実施例 70 ~ 74

Fiberite Corporation により製造されたガラス繊維充填フェノール樹脂 FM1005 を使用して 2 本ロール機によりブレンドをつくつた。すべての実施例は、すべての実施例が同じ量のガラス繊維充填剤を含有するように対照実施例 6 を含めて、20% の添加剤を含有する。バーを 100 ° で成形し、そして試験前に 160 ° で硬化させた。

表Ⅷの結果から、曲げ強度、破壊までの歪及び所望により衝撃強靱性の組合さつた増加、又は添加剤の構造に依存して曲げ弾性率及び曲げ強度を犠牲にしての破壊までの歪及び衝撃強靱性の大巾な増加を達成することができることがわかる。

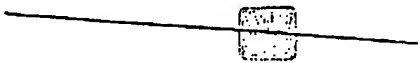


表 IX

実施例番号	添加剤種類	添加剤量 %	曲げ弾性率 psi $\times 10^{-4}$	曲げ強度 psi $\times 10^{-2}$	破壊までの曲げ歪 %	アイソット衝撃強度 ft-lb/inch
対照 6	フェノール樹脂	20	1580	12.8	0.95	0.16
70	実施例28	20	920	14.6	1.9	0.28
71	実施例26	20	160	5.8	5.5	1.4
72 ¹	実施例30のテトラポリマー	20	87	3.0	6.0	1.5
73	実施例31のテトラポリマー	20	106	3.2	6.0	2.1
74	実施例32のテトラポリマー	20	169	4.9	5.5	1.7

- 56 -